

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-187755
(P2002-187755A)

(43) 公開日 平成14年7月5日(2002.7.5)

(51) Int.Cl. ⁷ C 0 4 B 24/26	識別記号	F I C 0 4 B 24/26	テームト* (参考) H 4 G 0 1 2 D 4 J 0 0 2 E F
24/16		24/16	
審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 7 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-382272(P2000-382272)

(22) 出願日 平成12年12月15日(2000.12.15)

(71) 出願人 000000918
花王株式会社
東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
(72) 発明者 柴 大介
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研
究所内
(72) 発明者 倭 富士枝
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研
究所内
(74) 代理人 100063897
弁理士 古谷 馨 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水硬性組成物用分散剤

(57) 【要約】

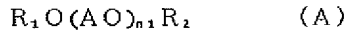
【課題】 特に、 $W/C \leq 30\%$ の超高強度領域の水硬性組成物に対して、適量の添加で分散性と分散保持性を発現し、遅延作用が小さく、混練直後の組成物の過剰な粘性発現を抑制できる分散剤を提供する。

【解決手段】 特定のアルケニルエーテルとマレイン酸との共重合体又はその塩 (イ) と、メトキシポリエチレングリコールの (メタ) アクリル酸エステル等の特定の単量体 (a) と (メタ) アクリル酸等の特定の単量体 (b) とを含有する単量体混合物を重合して得られる共重合体 (ロ) とを含有する水硬性組成物用分散剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記（イ）成分と（ロ）成分とを含有する水硬性組成物用分散剤。

（イ）成分：下記一般式（A）で示されるアルケニルエーテルとマレイン酸との共重合体又はその塩。

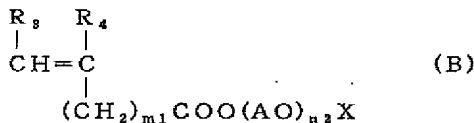


（式中、 R_1 は炭素数2～5のアルケニル基、 AO は炭素数2～3のオキシアルキレン基、 n_1 は15～90の数、 R_2 は水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を表す。）

（ロ）成分：下記一般式（B）で表される単量体

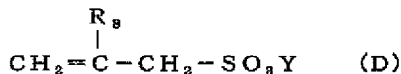
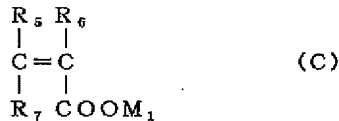
（a）と、下記一般式（C）及び（D）で表される化合物から選ばれる1種以上の単量体（b）とを含有する単量体混合物を重合して得られる共重合体。

【化1】



（式中、 R_3 、 R_4 は水素原子又はメチル基、 m_1 は0～2の数、 AO は炭素数2～3のオキシアルキレン基、 n_2 は2以上100未満の数、 X は水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を表す。）

【化2】



（式中、 $R_5 \sim R_7$ は水素原子、メチル基又は $(CH_2)_{n_2}$ 、 $COOM_2$ 、 R_8 は水素原子又はメチル基、 M_1 、 M_2 、 Y は水素原子又は陽イオン、 m_2 は0～2の数を表す。）

【請求項2】 （イ）成分と（ロ）成分の固形分重量比が、（イ）／（ロ）＝5～95／95～5である請求項1記載の水硬性組成物用分散剤。

【請求項3】 共重合体（イ）を構成するアルケニルエーテルとマレイン酸の反応単位が、30／70～70／30である請求項1又は2記載の水硬性組成物用分散剤。

【請求項4】 共重合体（ロ）を構成する単量体

（a）、（b）の反応単位が、（a）／（b）＝1／100～500／100である請求項1～3の何れか記載の水硬性組成物用分散剤。

【請求項5】 請求項1～4の何れか記載の水硬性組成物用分散剤を含有する $W/C \leq 30\%$ の高強度水硬性組

成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は水硬性組成物用分散剤に関する。

【0002】

【従来の技術】コンクリート製品や土木、建築構造物には、コンクリートを型枠に注入しながら内部、又は外部振動機で締め固めるものや、パイル、ポール、ヒューム管のように遠心締め固めにより得られる製品がある。これらコンクリート製品や高強度構造物は強度を確保するために、高性能減水剤の添加が必須となっている。

【0003】しかし高性能減水剤を添加したコンクリートは、練り時間によって流動性にバラツキが生じ易く、コンクリートの充填性が低下して締め固めが不足したり、分離現象による耐久性の低下、コンクリート肌面の美観の損傷を生じる。

【0004】また、コンクリートの練り上がり直後から60分程度までの流動性の低下を防止するアルケニルエーテルと無水マレイン酸共重合体とポリカルボン酸系分散剤の併用（特開平5-345647号）が提案されているが、これらはコンクリートが練り上がるまでの極めて初期の流動性の安定化には効果は低い。

【0005】さらに、高強度構造物においては、近年、 W/C 〔水（ W ）／水硬性粉体（ C ） $\times 100$ で算出される重量比〕 $\leq 30\%$ の超高強度領域の水硬性組成物に対して、適量の添加で分散性と分散保持性を発現し、遅延作用の小さな分散剤が要求されている。高強度コンクリート用途に対しては、アルキレンオキサイド付加モル

【0006】

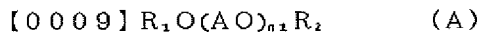
【発明が解決しようとする課題】本発明は、練り時間の変動によらず、コンクリートに安定した流動性を付与し、安定したコンクリート製品やコンクリート構造物を提供できる水硬性組成物用分散剤を得ることを課題とする。

【0007】特に、 $W/C \leq 30\%$ の超高強度領域のモルタルやコンクリート等の水硬性組成物に対して、適量の添加で分散性と分散保持性を発現し、遅延作用の小さく、混練直後の組成物の過剰な粘性発現を抑制できる分散剤を提供することを課題とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記（イ）成分と（ロ）成分とを含有する水硬性組成物用分散剤、及び該分散剤を含有する $W/C \leq 30\%$ の高強度水硬性組成物に関する。

(イ) 成分：下記一般式 (A) で示されるアルケニルエーテルとマレイン酸との共重合体又はその塩。



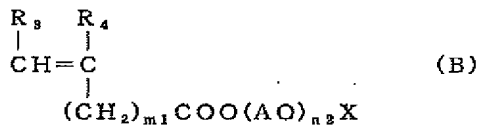
(式中、 R_1 は炭素数2～5のアルケニル基、 AO は炭素数2～3のオキシアルキレン基、 n_1 は15～90の数、 R_2 は水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を表す。)

(ロ) 成分：下記の一般式 (B) で表される単量体

(a) と、下記の一般式 (C) 及び (D) で表される化合物から選ばれる1種以上の単量体 (b) とを含有する単量体混合物を重合して得られる共重合体。

[0010]

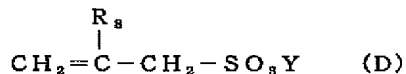
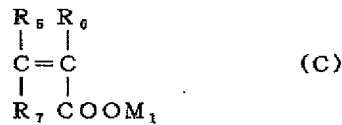
【化3】



[0011] (式中、 R_3 、 R_4 は水素原子又はメチル基、 m_1 は0～2の数、 AO は炭素数2～3のオキシアルキレン基、 n_2 は2以上100未満の数、 X は水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を表す。)

[0012]

【化4】



[0013] (式中、 $R_5 \sim R_7$ は水素原子、メチル基又は $(CH_2)_{m_2}COOM_2$ 、 R_8 は水素原子又はメチル基、 M_1 、 M_2 、 Y は水素原子又は陽イオン、 m_2 は0～2の数を表す。)

[0014]

【発明の実施の形態】本発明の共重合体 (イ) を構成するアルケニルエーテルの一般式 (A) に於いて、 R_1 で示される炭素数2～5のアルケニル基として好ましくは、ビニル基、アリル基、メタリル基等であるが、特にアリル基が汎用的であり好ましい。 AO は、エチレンオキシド (以下EO)、プロピレンオキシド (以下PO) であり、付加形態は単独、ランダム、ブロック又は交互のいずれでもよい。好ましくはEOである。 R_2 は炭素数1～3のアルキル基が好ましく、メチル、エチル、プロピル基等が挙げられる。特にメチル基が好ましい。

[0015] アルキレンオキシドの平均付加モル数 n_1 は、15～90の範囲であり、15～60がより好まし

く、20～50が特に好ましい。この範囲内で物理的な攪拌力や温度による影響を受けにくく、安定した流動性を得ることができる。

[0016] 本発明の共重合体 (イ) は、これら一般式 (A) で表される単量体とマレイン酸との共重合体、好ましくはモル比が、一般式 (A) の単量体/マレイン酸=30/70～70/30である共重合体又はその塩である。マレイン酸は無水物であってもよい。かかる共重合体 (イ) の製造方法としては、特開平2-163108号、特開平5-345647号記載の方法が挙げられる。

[0017] また、共重合体 (イ) の好ましい重量平均分子量は流動性付与の点から、3000～30万、更には5000～10万である。

[0018] 共重合体 (イ) の一例として、マリアリムEKM、マリアリムAKM (日本油脂社製) やスーパー200 (電気化学社製) が挙げられる。

[0019] 本発明の共重合体 (ロ) は、炭素数2～3のアルキレンオキシドを平均付加モル数で2以上100未満モル付加した一般式 (B) で表される単量体 (a) と前記一般式 (C) 及び/又は (D)、好ましくは一般式 (C) で表される単量体 (b) とを含有する単量体混合物を重合してなる。前述した (イ) 成分と併用した場合に安定した初期流動性を得るため、アルキレンオキシドの平均付加モル数 n_2 は2以上100未満の範囲であり、5以上90以下が好ましく、5以上75以下がさらに好ましく、5以上50以下が最も好ましい。なお、共重合体 (ロ) を得るための単量体混合物において、 n_2 が異なる複数の単量体 (a) を用いる場合は、全単量体 (a) の n_2 の平均値が2以上100未満の範囲にあるように組成を調整する。例えば、2種の単量体 (a) を用いる場合、一方は $n_2=2 \sim 96$ 、他方は $n_2'=5$ 以上100未満で、 $n_2 \neq n_2'$ かつ $n_2' \leq n_2+3$ であることが好ましく、 $n_2' \leq n_2+5$ であることがより好ましく、 $n_2' \leq n_2+10$ であることが最も好ましい。更に、本発明の効果を損なわない範囲で、単量体 (a) として n_2 が100以上の単量体を併用することもできる。

[0020] 一般式 (B) で表される単量体 (a) としては、メトキシポリエチレングリコール、メトキシポリプロピレングリコール、エトキシポリエチレングリコール等の片末端アルキル基封鎖ポリアルキレングリコールと (メタ) アクリル酸とのエステル化物や、(メタ) アクリル酸へのEO、PO付加物が好ましく用いられる。付加形態は単独、ランダム、ブロック又は交互のいずれでもよい。より好ましくはメトキシポリエチレングリコールと (メタ) アクリル酸とのエステル化物であり、EO平均付加モル数が2以上100未満のメトキシポリエチレングリコールとメタクリル酸とのエステル化物が特に好ましい。

【0021】一般式(C)で示される単量体としては、(メタ)アクリル酸、クロトン酸等の不飽和モノカルボン酸系単量体、無水マレイン酸、マレイン酸、無水イタコン酸、イタコン酸、フマル酸等の不飽和ジカルボン酸系単量体、又はこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、水酸基が置換されていてもよいモノ、ジ、トリアルキルアンモニウム塩が好ましく、より好ましくは(メタ)アクリル酸又はこれらのアルカリ金属塩である。

【0022】一般式(D)で示される単量体としては、アリスルホン酸、メタリスルホン酸、又はこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、水酸基が置換されていてもよいモノ、ジ、トリアルキルアンモニウム塩が使用される。

【0023】好ましくは、共重合体(ロ)は、前記一般式(B)で表される単量体(a)と、一般式(C)及び(D)で表される単量体の1種以上(b)とを合わせて50重量%以上、更には80~100重量%以上、特に100重量%含有する単量体混合物を重合して得られる。

【0024】共重合体(ロ)を構成する一般式(B)の単量体(a)と、一般式(C)及び/又は一般式(D)の単量体(b)の反応単位は、 $(a)/(b)=1/100\sim500/100$ が流動性に優れ、好ましい。より好ましくは $1/100\sim100/100$ 、更に好ましくは $10/100\sim60/100$ 、特に好ましくは $10/100\sim40/100$ である。

【0025】共重合体(ロ)の重量平均分子量は、流動性の点より5000~500000の範囲が良く、20000~100000、更に30000~85000の範囲が流動性に特に優れる。重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィ法(標準物質ポリスチレンスルホン酸ナトリウム換算)による。

【0026】共重合体(ロ)は公知の方法で製造できる。例えば、特開平7-223852号公報、特開平4-209737号公報、特開昭58-74552号公報の溶液重合法が挙げられ、水や炭素数1~4の低級アルコール中、過硫酸アンモニウム、過酸化水素等の重合開始剤存在下、必要なら亜硫酸水素ナトリウムやメルカプトエタノール等を添加し、50~100℃で0.5~1

0時間反応させればよい。

【0027】なお、共重合体(ロ)の原料として他の共重合可能なモノマーを併用でき、具体的には、アクリロニトリル、(メタ)アクリル酸アルキル($C_1\sim C_{12}$)エステル、(メタ)アクリルアミド、スチレン、スチレンスルホン酸等が挙げられる。

【0028】本発明の共重合体(イ)と(ロ)の組成比は(イ)/(ロ)=5~95/95~5(固形分重量比)が好ましく、10~90/90~10がより好ましく、20~80/80~20が特に好ましい。本発明の

(イ)成分と(ロ)成分とを併用することで、コンクリートの練り上がり初期の流動性に関して、物理的な攪拌力や温度による影響を受けにくくなると推察され、極めて安定した流動性が得られる。

【0029】本発明のコンクリート混和剤は、共重合体(イ)と(ロ)の合計がセメントに対して固形分で0.02~1.0重量%、好ましくは0.1~0.5重量%となるように添加される。

【0030】また本発明の共重合体(イ)と(ロ)はコンクリートに対し、予め両者を配合してから添加しても別々に添加してもよく、先に混練水で希釈してから用いてもよい。

【0031】本発明のコンクリート混和剤は、生コンクリートの製造の他、特に振動機や重力加速度3G~60Gの遠心力で締め固めて成型するコンクリート製品の製造に適する。更に、振動機を使用しない自己充填性の、50cm(JIS A-1101スランプ試験に準ずるフロー値)以上の流動性を示す高流動性コンクリートにも用いることができる。

【0032】添加対象となるコンクリートはセメント、細骨材、粗骨材等を主成分とするものであるが、各種の高炉スラグ、フライアッシュ、珪砂、シリカフェーム等を使用することができる。更に公知の添加剤(材)と併用することもでき、例えば、AE剤、AE減水剤、高性能減水剤、遅延剤、早強剤、促進剤、起泡剤、発泡剤、消泡剤、増粘剤、防水剤、防泡剤、高炉スラグ、フライアッシュ、等が挙げられる。これらを用いて調製された水硬性組成物のうち、本発明の分散剤は、水/水硬性粉体(特にセメント)重量比(W/C)が30%以下、更に10~25%、特に15~25%の高強度水硬性組成物に特に好適である。

【0033】

【実施例】<コンクリート配合>表1に示す配合条件によりコンクリートを調製した。

【0034】

【表1】

配合	W/C (重量%)	s/a (体積%)	W (kg/m ³)	C (kg/m ³)
A	25.0	50.0	160	640
B	20.0	46.0	160	800

【0035】

W:水

C:シリカフェームセメント(密度:3.08)

S:細骨材、君津産陸砂(密度:2.61、FM:2.64)

G:粗骨材、和歌山産碎石(密度:2.63、FM:6.64)

W/C=(Wの単位重量/Cの単位重量)×100

(%)

$s/a = [\text{細骨材容積} / (\text{細骨材容積} + \text{粗骨材容積})] \times 100 (\%)$ 。

【0036】<性能評価>表2に示す共重合体(イ)と表3に示す共重合体(ロ)を、表4の組み合わせ、固形分重量比で配合してなる分散剤を、それぞれ表1のコンクリートに添加し、このコンクリートを50L強制ミキサーで30L練り、排出したフレッシュコンクリートについて、以下の測定を行った。結果を表4に示す。

【0037】(1)分散性

初期のスランプフロー(SF)値〔高流動コンクリート施工指針(コンクリートライブラリー93)〕が、650~700mmとなるのに要する分散剤の固形分量の総粉体に対する添加率を測定する。数値が小さい程、分散性が良い。

【0038】(2)分散保持性

排出30分後のSF値に対する初期SF値(上記分散性測定の際の初期SF値)の百分率を、分散保持性の尺度*

*とする。数値が大きいほど分散保持性が良好とする。ただし、100%を超える場合は、骨材分離する傾向にあるため、好ましくない。

【0039】(3)粘性

排出直後のフレッシュコンクリートから、目開き5mmの篩で粗骨材を分離して得たモルタルを、ステンレス鋼(SUS304)を加工して作製した図1の形状の装置に、下部排出開口を閉じた状態で充填し上部投入開口の面で擦り切った後、下部排出開口を開放してモルタルを自然流下させ、上部投入開口から目視で観察したときにモルタルの少なくとも一部に孔が確認されるまでの時間(流下時間)を測定し、これを粘性の評価に用いた。流下時間が過度に大きいと、充填時に多量の巻き込み気泡や未充填部分が発生するので好ましくなく、流下時間が過度に小さいと、骨材分離抵抗性が低下して、未充填部分や水路が発生してやはり好ましくない。

【0040】

【表2】

No.	単量体(A)			酸	共重合モル比		塩	Mw	
	R ₁	AO及びU _{n1}	R ₂		単量体 (A)	酸			
共重合体(イ)	1	アリル基	(EO)11	アリル基	無水マレイン酸	50	50	Na塩	20000
	2	アリル基	(EO)16	アリル基	無水マレイン酸	50	50	Na塩	15000
	3	アリル基	(EO)32	アリル基	無水マレイン酸	70	30	Na塩	24000
	4	アリル基	(EO)32	アリル基	無水マレイン酸	60	40	Na塩	25000
	5	アリル基	(EO)40	アリル基	無水マレイン酸	50	50	Na塩	25000
	6	アリル基	(EO)15(PO)15	ブチル基	無水マレイン酸	50	50	Na塩	35000
	7	アリル基	(EO)115	アリル基	無水マレイン酸	50	50	Na塩	75000

【0041】(注)AO及びn₁の欄の()の次の数字がn₁である。また、共重合体(イ)のNo. 6のE

OとPOはランダム付加である。Mwは重量平均分子量

【0042】

【表3】

No.	単量体(a)		単量体(b)		Mw	
	種類	モル比	種類	モル比		
共重合体(口)	1	メタノール(E0)5・メタクリル酸エステル	45	メタクリル酸Na	55	35000
	2	メタノール(E0)5・メタクリル酸エステル	35	メタクリル酸Na	65	38000
	3	メタノール(E0)5・メタクリル酸エステル	25	メタクリル酸Na	75	38000
	4	メタノール(E0)9・メタクリル酸エステル	45	メタクリル酸Na	55	48000
	5	メタノール(E0)9・メタクリル酸エステル	35	メタクリル酸Na	65	41000
	6	メタノール(E0)9・メタクリル酸エステル	25	メタクリル酸Na	75	38000
	7	メタノール(E0)23・メタクリル酸エステル	45	メタクリル酸Na	55	55000
	8	メタノール(E0)23・メタクリル酸エステル	35	メタクリル酸Na	65	60000
	9	メタノール(E0)23・メタクリル酸エステル	25	メタクリル酸Na	75	42000
	10	メタノール(E0)40・メタクリル酸エステル	45	メタクリル酸Na	55	44000
	11	メタノール(E0)40・メタクリル酸エステル	35	メタクリル酸Na	65	62000
	12	メタノール(E0)40・メタクリル酸エステル	25	メタクリル酸Na	75	59000
	13	メタノール(E0)85・メタクリル酸エステル	25	アクリル酸Na	75	60000
	14	メタノール(E0)85・メタクリル酸エステル	25	アクリル酸Na/マレイン酸モノNa	68/7	65000
	15	メタノール(E0)80・メタクリル酸エステル	15	アクリル酸Na	85	62000
	16	メタノール(E0)90・メタクリル酸エステル	15	アクリル酸Na	85	61000
	17	メタノール(E0)120・メタクリル酸エステル	15	メタクリル酸Na	85	82000
	18	メタノール(E0)10・メタクリル酸エステル/メタノール(E0)40・メタクリル酸エステル	18/18	メタクリル酸Na	64	57000
	19	メタノール(E0)23・メタクリル酸エステル/メタノール(E0)90・メタクリル酸エステル	18/18	メタクリル酸Na	64	68000
	20	メタノール(E0)10・メタクリル酸エステル/メタノール(E0)120・メタクリル酸エステル	10/14	メタクリル酸Na	76	71000

【0043】(注)単量体(a)の種類の欄の()の 20*【0044】
次の数字が n_2 である。

* 【表4】

		共重合体				配合A			配合B		
		(イ)	(ロ)	重量比		分散性	分散	粘性	分散性	分散	粘性
		No.	No.	(イ)	(ロ)	(%)	保持性	(秒)	(%)	保持性	(秒)
比較例	1	1	—	100	0	0.69	121	18.2	0.69	122	20.2
	2	6	—	100	0	0.45	111	22.1	0.47	118	24.3
	3	—	1	0	100	0.60	90	21.5	0.63	105	24.0
	4	—	17	0	100	0.42	84	25.1	0.48	80	27.8
	5	1	5	40	60	0.75	123	18.0	0.75	122	21.0
	6	6	5	60	40	0.69	122	24.0	0.75	122	26.8
	7	7	5	40	60	0.54	94	21.9	0.54	110	23.7
	8	5	17	40	60	0.54	94	24.8	0.57	81	26.9
実施例	1	5	1	40	60	0.54	97	18.6	0.54	99	20.9
	2	5	2	40	60	0.51	96	18.3	0.54	87	20.1
	3	5	3	40	60	0.48	95	18.0	0.51	95	20.1
	4	5	4	40	60	0.48	95	19.1	0.48	95	21.0
	5	5	5	40	60	0.45	95	18.8	0.45	95	20.7
	6	6	6	40	60	0.42	94	18.4	0.42	94	20.3
	7	5	7	40	60	0.42	94	19.4	0.42	94	21.4
	8	5	8	40	60	0.39	93	18.2	0.36	93	21.2
	9	5	8	30	70	0.36	91	19.8	0.33	93	21.8
	10	5	9	40	60	0.36	92	18.9	0.33	92	21.0
	11	5	10	50	50	0.36	93	19.5	0.36	92	21.4
	12	5	11	50	50	0.33	91	19.1	0.33	90	21.0
	13	5	12	50	50	0.30	90	18.9	0.30	90	20.8
	14	5	13	60	40	0.30	92	20.6	0.33	92	22.8
	15	5	14	60	40	0.36	91	21.0	0.36	90	23.3
	16	5	15	60	40	0.30	88	21.5	0.33	87	23.9
	17	5	16	60	40	0.27	86	22.1	0.30	85	24.0
	18	5	18	50	50	0.36	94	18.2	0.33	96	20.3
	19	5	19	50	50	0.30	91	18.8	0.27	93	20.8
	20	5	20	50	50	0.27	92	17.8	0.27	92	19.9
	21	2	8	40	60	0.39	94	18.1	0.39	94	20.2
	22	3	8	40	60	0.36	92	18.7	0.36	92	20.8
	23	4	8	40	60	0.33	92	18.5	0.33	92	19.9

【0045】比較例2、4以外の比較例は、分散性が不十分なため、所定のSF値を得るのに、多量の添加が必要となる。また、比較例1、2、5、6は、分散保持性が悪く、経時と共にSF値が過度に増大し、骨材分離してしまうので好ましくない。更に、比較例4、6、8は、モルタル粘性が極めて高く、充填性に支障が生じる場合がある。比較例は全般に、W/Cがより低い系（配合B）で、粘性の増大が激しい傾向がある。

【0046】一方、実施例は何れも、W/Cの低い領域でも分散性、分散保持性及び粘性が安定していることが*

わかる。特に、共重合体（ロ）のEO付加モル数 n_2 が50以下の場合に、モルタル粘性が低いので好ましい。また、分散性と粘性のバランスを考慮すると、共重合体（ロ）が三元共重合の場合がより好ましい。

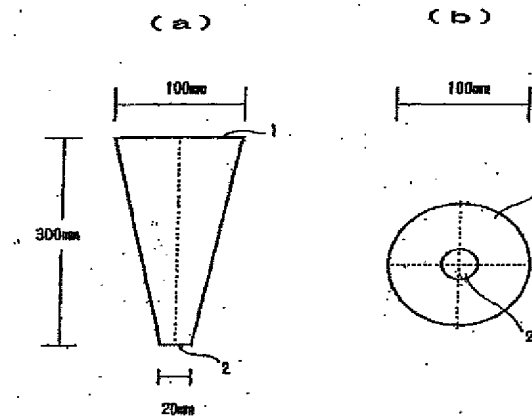
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で流下時間の測定に用いた装置を示す概略図

【符号の説明】

1…上部投入開口
2…下部排出開口

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 0 4 B 24/32

C 0 4 B 24/32

Z

28/02

28/02

C 0 8 L 29/10

C 0 8 L 29/10

33/14

33/14

// C 0 4 B 103:32

C 0 4 B 103:32

(72)発明者 藤田 修一

Fターム(参考) 4G012 PB15 PB16 PB20 PB31 PB36

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内

PC01

4J002 BE04W BG01X BG07X BH02W

GL00 GT00

